



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 34 764 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/14
C 04 B 35/624
C 01 B 33/12
B 01 D 71/02
B 01 D 39/20
// B32B 18/00

②1 Aktenzeichen: 195 34 764.1
②2 Anmeldetag: 19. 9. 95
④3 Offenlegungstag: 20. 3. 97

DE 195 34 764 A 1

⑦1 Anmelder:
Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

⑦4 Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

⑦2 Erfinder:
Schmidt, Helmut, 66130 Saarbrücken, DE; Mennig,
Martin, 66287 Quierschied, DE; Jonschker, Gerhard,
66583 Spiesen-Elversberg, DE; Suyal, Navin, 66125
Saarbrücken, DE

⑤4 Dünne SiO₂-Folien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑤7 Dünne SiO₂-Folien sind dadurch herstellbar, daß man
a) 40 bis 100 Masse-% eines oder mehrerer Silane der
allgemeinen Formel (I)
 R_x-Si-A_{4-x}
worin die Reste A gleich oder verschieden sind und
hydrolytisch abspaltbare Substituenten darstellen, die Reste
R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht
abspaltbare Substituenten darstellen und x den Wert 1, 2
oder 3 hat, wobei bei mindestens 70 Stoffmengen-% der
Silane $x \geq 1$ ist; gegebenenfalls in Gegenwart von
b) 0 bis 50 Masse-% kolloidalem SiO₂ und/oder
c) 0 bis 10 Masse-% eines organischen Bindemittels
hydrolysiert und kondensiert, das erhaltene viskose Sol zu
einer Gelfolie verarbeitet und die Gelfolie wärmebehandelt.

DE 195 34 764 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 702 012/440

6/27

Die Erfindung betrifft dünne, rißfreie, vorzugsweise transparente und farblose SiO_2 -Folien, ein Verfahren zu ihrer Herstellung nach dem Sol-Gel-Prozeß und ihre Verwendung z. B. als Membranen, Filter, Bestandteile von Laminaten oder Trägermaterialien mit inkorporierten funktionellen Zusatzstoffen.

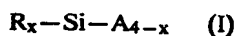
Glasfolien werden üblicherweise mittels Zieh- oder Extrusionsverfahren aus der Schmelze hergestellt. Diese Verfahren sind von den thermischen Eigenschaften des Glases (Erweichungspunkt, Kristallisationsgeschwindigkeit etc.) abhängig und daher auf bestimmte Glaszusammensetzungen beschränkt. Eine weitere Beschränkung besteht hinsichtlich der Mindestdicke der herstellbaren Glasfolien, wodurch es bisher nicht möglich war, Kieselglasfolien mit einer Dicke unterhalb etwa 250 μm durch Schmelz- und anschließende Formgebungungsverfahren herzustellen.

Es ist bekannt, daß durch Sol-Gel-Techniken die Verdichtungstemperatur von glasartigen und/oder keramischen Werkstoffen wesentlich verringert werden kann. Die Herstellung von SiO_2 -Folien nach dem Sol-Gel-Prozeß scheiterte jedoch bisher an Problemen bei der Überführung der meist wäßrigalkoholischen Vorstufen (Sole) in den Xerogelkörper durch Lösungsmittelentzug oder Zusatz eines Gelierungsmittels. Beim Trocknen von Solen auf Unterlagen kommt es durch Kapillarkräfte und aufgrund der unterschiedlichen Trocknungsgeschwindigkeit an der Ober- bzw. Unterseite leicht zur Bildung von Rissen. Außerdem lösen sich die Gelfilme aufgrund der bevorzugten Lösungsmittelverdampfung an der Oberfläche beim Trocknen von der Unterlage ab und rollen ein. Es war deshalb kein Verfahren bekannt, nach dem transparente, rißfreie SiO_2 -Folien mit größeren Abmessungen durch Gießen und Gelieren von SiO_2 -Solen auf einer Unterlage hergestellt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dünne SiO_2 -Folien sehr einfach und in praktisch beliebigen Abmessungen (Länge und Breite) in einem Sol-Gel-Verfahren herstellbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dünner SiO_2 -Folien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) 40 bis 100 Masse-% eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Substituenten darstellen, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Substituenten darstellen und x den Wert 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist; gegebenenfalls in Gegenwart von

b) 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 25 Masse-% kolloidalem SiO_2 und/oder

c) 0 bis 10 Masse-% eines organischen Bindemittels

hydrolysiert und kondensiert, das erhaltene viskose Sol zu einer Gelfolie verarbeitet und die Gelfolie wärmebehandelt.

Gegenstand der Erfindung sind ferner auf diese Weise herstellbare SiO_2 -Folien und SiO_2 -Folien mit einer Dicke von 2,5 bis 250 μm und einer Fläche von minde-

stens 25 cm^2 , vorzugsweise mindestens 50 cm^2 , besonders bevorzugt mindestens 100 cm^2 .

Die erfindungsgemäßen SiO_2 -Folien sind dünn, rißfrei, vorzugsweise transparent und farblos, zeichnen sich durch hohe Flexibilität und minimale Schrumpfung aus.

Einzelheiten des Sol-Gel-Prozesses sind bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science — The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) und in den DE 19 41 191, DE 37 19 339, DE 41 17 041 und DE 42 17 432 beschrieben.

Dort sind auch spezielle Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Silane sowie deren hydrolytisch abspaltbare Reste A und hydrolytisch nicht abspaltbare Reste R angegeben. Bevorzugte Beispiele für die Reste A sind Alkoxy-, Amin-, Halogen-, Hydrid- und Carboxylatgruppen sowie Si-Polyolkomplexe bildende Gruppierungen, die sich von Glykol, Glycerin oder Brenzkatechin ableiten. Spezielle Beispiele für die Reste R sind Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Arylalkylreste, die gegebenenfalls substituiert sein können. Der Index x hat einen Wert von 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1.

Der erfindungsgemäßen SiO_2 -Folie können z. B. aus reinem Methyltriethoxysilan (MTEOS) oder aus Mischungen von MTEOS und Tetraethoxysilan (TEOS) hergestellt werden. Ein besonders bevorzugtes System umfaßt 90 Stoffmengen-% MTEOS und 10 Stoffmengen-% TEOS.

Zur Verbesserung der Handhabbarkeit und anderer mechanischer Eigenschaften der dünnen SiO_2 -Folien wird vorzugsweise kolloidales SiO_2 als zusätzliches Ausgangsmaterial angewandt. Dessen Verwendung erhöht auch die Dichte und das Porenvolumen der Folien. Das kolloidale SiO_2 kann z. B. in Form von Kieselsohlen oder nanoskaligen, dispergierbaren Pulvern vorliegen. Bevorzugt ist ein alkoholisches Kieselsohl mit Teilchengrößen von ca. 10 nm.

Als weitere Eventualkomponente kann ein organisches Bindemittel angewandt werden, das sich anschließend wieder thermisch aus der Gelfolie entfernen läßt. Geeignete Bindemittel sind z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Stärke, Polyethylenglykol und Gummi arabicum.

Die Hydrolyse und Kondensation wird unter Sol-Gel-Bedingungen vorzugsweise in einem alkoholischen Lösungsmittel (z. B. Methanol oder Ethanol) unter basischer Katalyse (z. B. mit Ammoniak) durchgeführt, bis ein viskoses Sol entsteht. Um eine günstige Solpartikel-Morphologie und Sol-Viskosität einzustellen, unterwirft man das Hydrolysat/Kondensat vorzugsweise einem gezielten Alterungsschritt, bei dem die Reaktionsmischung mehrere Stunden bis mehrere Tage auf Temperaturen von 40 bis 120°C erwärmt wird. Besonders bevorzugt ist eine etwa 4tägige Erwärmung auf 80°C. Hierbei entsteht ein Sol mit einer Viskosität von vorzugsweise 5 bis 100 Pa·s, besonders bevorzugt 20 bis 25 Pa·s.

Das Sol kann anschließend auf verschiedene Weise zu einer Gelfolie verarbeitet werden, beispielsweise durch Gießen und Gelieren auf einem Substrat oder in einer Form, Filmziehen, Blastechiken oder Auspressen aus einer Schlitzdüse, wobei die Gelierung durch Verdampfen des Lösungsmittels und/oder Zugabe von Gelierungsmitteln (HCl - oder NH_3 -Begasung) erfolgt. Besonders bevorzugt sind das Gießen oder Aufrakeln auf eine nicht-haftende Unterlage, z. B. aus Polystyrol, Polyethy-

len oder Teflon und Verdampfen des Lösungsmittels. Die Gelierung des Sols kann auch kontinuierlich z. B. auf einer Walze oder einem Transportband erfolgen.

Bei dem besonders bevorzugten System aus 90 Stoffmengen-% MTEOS und 10 Stoffmengen-% TEOS wurde überraschenderweise gefunden, daß dieses bei basischer Katalyse und einer Temperatur von 80°C auch nach einem Zeitraum von 100 h nicht oder nur unwesentlich kondensiert. Dies widerspricht der herkömmlichen Erfahrung, wonach die Anwesenheit von basischen Katalysatoren die Kondensationsreaktion beschleunigt. Dagegen wird das erfindungsgemäße System praktisch vollständig hydrolysiert, jedoch nicht kondensiert, so daß keine Gelierung erfolgt. Das hat zur Folge, daß beim Eingießen des Sols in eine Form das Lösungsmittel abdampfen kann, ohne daß eine Gelierung erfolgt. Erst wenn das Lösungsmittel nahezu vollständig verdampft ist, setzt eine Gelierung unter Bildung einer Gelfolie ein.

Die erhaltene Gelfolie wird dann getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 100°C unter Normaldruck oder verringertem Druck. Besonders bevorzugte Trocknungsbedingungen sind 3 h bei 20 bis 30°C, gefolgt von 15 h bei 50°C.

Der erhaltene Gelkörper kann gegebenenfalls verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen werden. Beispielsweise kann eine Formgebung durch mechanische oder chemische Bearbeitung erfolgen, z. B. Bohren, Schneiden, Anlösen, Ätzen, Strukturieren (Prägen, Ionenbeschuß), Falten oder Biegen.

Um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, kann die Gelfolie gegebenenfalls in funktionelle (reaktive) Lösungsmittel eingebracht oder damit behandelt werden, z. B. mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Si-Verbindungen (z. B. TEOS), oder mit reaktiven Gasen behandelt werden, z. B. mit HCl oder NH₃.

Gegebenenfalls kann auch eine Vorbehandlung der Gelfolie durch Corona- oder Plasmaerzeuger erfolgen.

Schließlich erfolgt eine Wärmebehandlung der Gelfolie im Temperaturbereich von 100 bis 1400°C, wobei unterhalb 200°C eine Temperung stattfindet, im Bereich von 200 bis 700°C die organischen Komponenten ausgebrannt werden und oberhalb 700°C eine thermische Verdichtung (Sinterung) erfolgt.

Die Wärmebehandlung kann durch z. B. durch Erhitzen, Bestrahlen mit Infrarot-, Laser- oder Blitzlichtstrahlung (Rapid Thermal Annealing) erfolgen. Hierbei werden Aufheizgeschwindigkeiten von vorzugsweise 40 bis 50°C/h angewandt.

Die Wärmebehandlung kann in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt werden, z. B. in Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Chlor, Kohlenstofftetrachlorid oder entsprechenden Gasmischungen.

Die thermische Verdichtung in Luft eignet sich vorzugsweise für dünnere SiO₂-Folien mit einer Dicke bis zu 50 µm. Bei 1000°C bilden sich hierbei dünne transparente Glasfolien. Die Sinterung in Stickstoff bei 1000 bis 1250°C ergibt schwarze Glasfolien mit eingeschlossenen Kohlenstoffpartikeln, die hohe Festigkeit aufweisen und z. B. als Substrate oder für Lamine geeignet sind. Durch Sintern in Ammoniak können überraschenderweise auch dickere Glasfolien von ausgezeichneter Transparenz hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß SiO₂-Folien zeigen keine Tendenz zu Ribbildung, ungewolltem Ablösen oder Einrollen. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, daß die eingesetzten organischen Komponenten problemlos ohne Ribbildung thermisch entfernt werden können, so daß farblos-transparente Glasfolien herstellbar sind, de-

ren Abmessungen lediglich durch die Größe der Unterlage beschränkt sind.

Die erfindungsgemäßen SiO₂-Folie eignen für die verschiedensten Anwendungszwecke, z. B. als Membranen, Filter, Bestandteile von Laminaten oder Trägermaterialien mit inkorporierten funktionellen Zusatzstoffen, wie magnetischen Partikeln, Kohlenstoff, Metallkolloiden, Farbstoffen (auch photochrom) und Pigmenten. Weitere Anwendungsbereiche sind optische und elektronische Bauteile sowie Multilayermaterialien für kugelsichere Verglasungen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Eine Mischung aus 0,92 Mol MTEOS, 0,08 Mol TEOS und 0,25 Mol kolloidalem SiO₂ (MA-ST von Nissan Chemicals; 30% in Methanol) wird mit 4,5 Mol absolutem Ethanol verdünnt und mit 4 Mol Ammoniakwasser (0,34 g 25% Ammoniaklösung in 72 g Wasser) unter Rühren mit einem Magnetrührer hydrolysiert. Das Rührer wird weitere 3 min fortgesetzt. Durch 4tägiges Altern der Reaktionsmischung bei 80°C in einem geschlossenen Behälter wird ein viskoses Sol mit einer Viskosität von 20–25 Pa·s erhalten.

Das Sol wird direkt auf flache Polystyrolformen gegossen oder aufgerakelt, wobei Ziehgeschwindigkeiten von 5 bis 20 mm/s angewandt werden. Hierauf bedeckt man die Polystyrolform und hält sie 15 h in einem Ofen bei Temperaturen von 40 bis 65°C. In dieser Zeit geliert das viskose Sol und es kann eine riß- und verwerfungs-freie Gelfolie entnommen werden, die 3 h bei 20–30°C und anschließend 15 h bei 50°C getrocknet wird.

Die auf diese Weise hergestellten Gelfolien können unabhängig von ihrer Dicke in Luft bei Temperaturen bis zu 400°C gesintert werden, wobei transparente Glasfolien entstehen. Gelfolien mit einer Dicke unter 50 µm können ohne Ribbildung in Luft bis zu 1000°C zu transparenten Glasfolien gesintert werden.

Bei der Sinterung dickerer Folien in Stickstoff im Bereich von 400 bis 1250°C entstehen mechanisch und thermisch stabile schwarze Glasfolien, die beim anschließenden Erhitzen auf 1300°C keine sichtbare Veränderung zeigen. Die thermomechanischen Eigenschaften entsprechen in etwa denen von reinem Kieselglas.

Bei Sinterung in einer Ammoniakatmosphäre bei Temperaturen bis 1000°C werden auch mit dickeren Gelfolien rißfreie Glasfolien von ausgezeichneter Transparenz erhalten. Die in Ammoniak gesinterten SiO₂-Folien weisen bessere chemische und thermische Stabilität und höhere Bruchfestigkeit, Mikrohärt und Hochtemperaturbeständigkeit auf als reine Kieselgläser.

Beispiel 2

Zur Herstellung von photochromen Glasfolien wird eine 1 × 10⁻³ molare Lösung eines photochromen Spiropyran-Farbstoffs in Methanol hergestellt und 1 ml dieser Lösung zu 10 ml des wie in Beispiel 1 hergestellten Sols getropft, das einen Feststoffgehalt von nahezu 30 Massen-% aufweist. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Beispiel 3

Zur Herstellung von magnetischen Glasfolien werden

2,5 ml einer Suspension von nanoskaligen Maghämiteilchen mit einer primären Teilchengröße von 10 nm und einem Feststoffgehalt von 6 Massen-% zu dem wie in Beispiel 1 hergestellten Sol getropft. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1, wobei bei der Sinterung in Luft transparente rotbraun gefärbte magnetische Glasfolien erhalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung dünner SiO₂-Folien, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) 40 bis 100 Masse-% eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und hydrolytisch abspaltbare Substituenten darstellen, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Substituenten darstellen und x den Wert 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist; gegebenenfalls in Gegenwart von

- b) 0 bis 50 Masse-% kolloidalem SiO₂ und/oder
- c) 0 bis 10 Masse-% eines organischen Bindemittels

hydrolysiert und kondensiert, das erhaltene viskose Sol zu einer Gelfolie verarbeitet und die Gelfolie wärmebehandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart von sauren oder basischen, vorzugsweise basischen Kondensationskatalysatoren durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydrolysat/Kondensat durch mehrstündiges bis mehrtägiges Altern bei Temperaturen von 40 bis 120°C in ein viskoses Sol überführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sol auf einer nicht-haftenden Unterlage zu einer Gelfolie verarbeitet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gelfolie trocknet und bei Temperaturen bis 1400°C wärmebehandelt.
6. Dünne SiO₂-Folien, herstellbar nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 5.
7. Dünne SiO₂-Folien mit einer Dicke von 2,5 bis 250 µm und einer Fläche von mindestens 25 cm².
8. Verwendung der SiO₂-Folien nach Anspruch 6 oder 7 als Membranen, Filter, Bestandteile von Laminaten oder Trägermaterialien mit inkorporierten funktionellen Zusatzstoffen.